

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 099 747 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.05.2001 Patentblatt 2001/20

(51) Int Cl.7: **C10J 3/46**(21) Anmeldenummer: **00124099.3**(22) Anmeldetag: **07.11.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **11.11.1999 DE 19954188**

(71) Anmelder: **Noell-KRC Energie- und
Umwelttechnik GmbH
04435 Schkeuditz (DE)**

(72) Erfinder:
• **Müller, Ullrich, Dr. rer. nat.
09599 Freiberg (DE)**

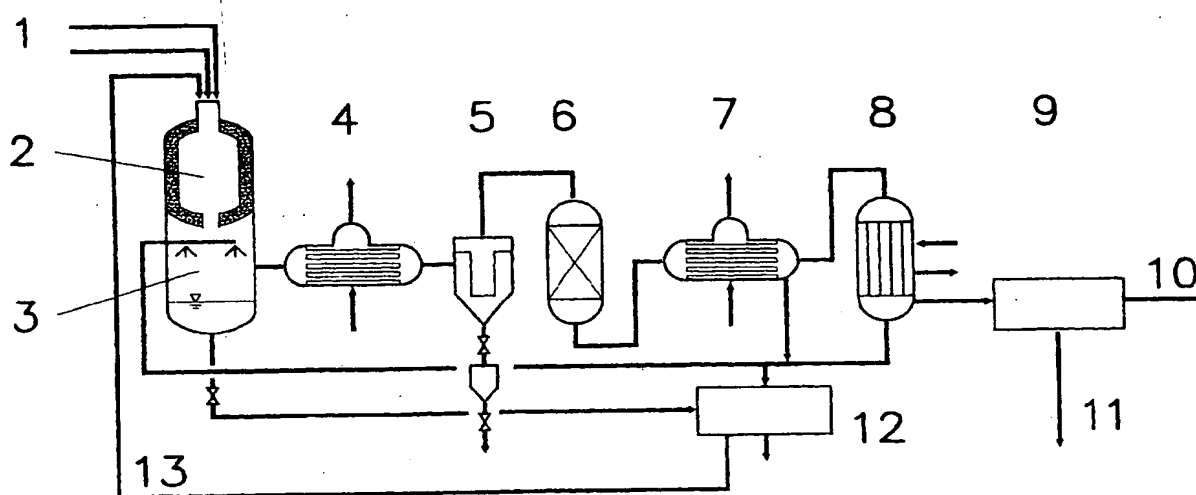
- **Gäudig, Uwe, Dipl.-Ing.
06217 Merseburg (DE)**
- **Görz, Jürgen, Dr. rer. nat.
09599 Freiberg (DE)**
- **Schingnitz, Manfred, Dr.-Ing.
09599 Freiberg (DE)**
- **Fischer, Norbert, Dipl.-Ing.
09638 Lichtenberg (DE)**
- **Seidel, Wolfgang, Dipl.-Ing.
09627 Oberbobritzsch (DE)**

(74) Vertreter: **Lüdtke, Frank, Dipl.-Ing. et al
Konrad-Adenauer-Strasse 44
30853 Langenhagen (DE)**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Verwertung stickstofforganischer Verbindungen durch Vergasung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung eines im Wesentlichen aus stickstofforganischen Verbindungen bestehenden Einsatzstoffes, bei dem die Verwertung durch Vergasung unter Normaldruck oder

erhöhtem Druck, vorzugsweise bis 40 bar, bei Temperaturen > 900 °C, vorzugsweise zwischen 1 100 - 1 600 °C, als Partialoxidation unter Verwendung eines freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittels erfolgt und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.



Figur

EP 1 099 747 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des ersten Patentanspruches und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Die Erfindung ist anwendbar zur schadlosen Verwertung stickstofforganischer Verbindungen durch Vergasung unter Erzeugung eines kohlenmonoxid- und wasserstoffhaltigen Gases.

[0002] Unter stickstofforganischen Verbindungen und insbesondere Rest- und Abfallstoffen der chemischen Industrie sind Mischungen von Aminen, Nitrilen oder anderen stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen zu verstehen, die als Abfallstoffe oder Reste der Zwischenprodukte chemischer Synthesen anfallen und aus unterschiedlichsten Gründen, z. B. als Mischprodukte nicht direkt weiterverarbeitet werden können.

[0003] Es ist bekannt, kohlenstoffhaltige Rest- und Abfallstoffe unter Nutzung der entstehenden Wärme zu verbrennen. Bestehen solche Materialien jedoch vollständig oder teilweise aus stickstofforganischen Verbindungen, so bilden sich während des Verbrennungsvorganges in hohem Maße Stickoxide, die mit den Abgasen in die Atmosphäre gelangen und maßgeblich zur Versäuerung des Regenwassers beitragen. In den letzten Jahren sind eine Vielzahl katalytischer und nichtkatalytischer Verfahren entwickelt worden, die bei hohen NO_x -Konzentrationen zu erheblichen Kosten für die Rauchgasentstickung führen. Die heißen und großvolumigen Rauchgasmengen erfordern eine große Apparateabmessung der zur Entstickung vorgesehenen Apparate und Ausrüstungen. Eine umfangreiche Zusammenfassung zum Stand der Technik geht aus W. Fritz et al. "Reinigung von Abgasen", Vogel Buchverlag, Würzburg 1992 hervor.

[0004] In der Technik der Gaserzeugung ist die Vergasung von Brennstoffen sowie von Rest- und Abfallstoffen, die sich in einem fließfähigen Zustand befinden oder in diesen Zustand überführt werden können, durch partielle Oxidation im Flugstrom bekannt. Dabei werden Vergasungsmittel wie Luft, sauerstoffangereicherte Luft oder technischer Sauerstoff gegebenenfalls in Mischung mit Wasserdampf in Form einer

Flammenreaktion, vielfach auch unter erhöhtem Druck, in ein kohlenmonoxid- und wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Das unter diesen Bedingungen erzeugte Rohgas wird nach entsprechender Kühlung und Reinigung als Synthesegas oder für energetische Zwecke genutzt.

[0005] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine Möglichkeit zur schadlosen Verwertung von stickstofforganischen Verbindungen zu schaffen, die die Nachteile des Standes Technik nicht aufweist.

[0006] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des ersten Patentanspruches gelöst und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Unteransprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung wieder.

[0007] In überraschender Weise wurde gefunden, dass trotz der hochreduzierenden Atmosphäre im Flugstromreaktor auch bei höheren Drücken die stickstofforganischen Verbindungen bis zum neutralen Stickstoff N_2 oxidiert werden. Weitere Oxidationsstufen werden nicht erreicht, Stickoxide sind deshalb im Vergasungsgas nicht nachweisbar. Die zu erwartende Bildung von Ammoniak NH_3 durch das bereits beschriebene hohe Reduktionspotential des Vergasungsgases tritt überraschender Weise auch nicht auf. Die Konzentration des Ammoniaks im Vergasungsgas bewegt sich in der aus der Kohle- und Öldruckvergasung bekannten Höhe.

[0008] Die erfindungsgemäße Lösung sieht ein Verfahren zur Verwertung eines im Wesentlichen aus stickstofforganischen Verbindungen bestehenden Einsatzstoffes in der Weise vor, dass die Verwertung durch Vergasung unter Normaldruck oder erhöhtem Druck erfolgt, wobei es vorteilhaft ist, einen Druck bis 40 bar zu verwenden. Die Temperaturen beim Vergasungsprozess sollten $> 900^\circ\text{C}$ sein. Als geeigneter Bereich wird $1\,100$ bis $1\,600^\circ\text{C}$ für die Partialoxidation unter Verwendung eines freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittels angesehen.

[0009] Vorteilhaft ist es, die Vergasung durch Partialoxidation als Flammreaktion in einem Flugstromvergaser vorzunehmen.

[0010] Weiterhin ist es vorteilhaft, dass die Verwertung von stickstofforganischen Verbindungen in folgenden technologischen Stufen erfolgt:

- Zuführung in eine Flugstromvergasung
Dabei ist es vorteilhaft, einen Flugstromvergaser mit feuerfest ausgekleidetem Reaktorraum zu verwenden. Als nächste Stufe erfolgt die
- Teilkühlung des heißen Rohgases durch Einspritzen von Wasser im Quenchungsprozess.
Als weitere Stufe ist eine
- Hochdruckdampferzeugung vorgesehen, der eine COS -, HCN -Hydrolyse, eine Entschwefelung und eine Abwasseraufbereitung nachgeordnet sind.

[0011] Vorteilhaft ist weiterhin, dass das in der Abwasseraufbereitung abgeschiedene Ammoniak zur Entsorgung wieder dem Vergasungsreaktor zugeführt wird. Bei dem Prozess werden unterschiedliche stickstofforganische Verbindungen gemeinsam oder getrennt dem Vergasungsreaktor zugeführt und simultan vergast. Mit dem Verfahren ist es weiterhin möglich, dass organische und anorganische Stickstoffverbindungen gemeinsam vergast werden.

[0012] Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass eine Zuführung in einen Flugstromvergaser mit einem nachgeordneten Quencher vorhanden ist, eine über ei-

ne Rohrleitung mit dem Quencher verbundene Abwasseraufbereitung vorhanden ist, ein dem Flugstromvergaser nachgeschalteter Hochdruckdampferzeuger vorhanden ist, dessen Heißgas nach einer Heißgasfilterstufe einer COS-/HCN-Hydrolyse zugeführt wird, ein dem nachgeordneter Normaldruckdampferzeuger mit anschließender Kühlung vorhanden ist, nach dem in einer Entschwefelung Reingas und Schwefel erzeugt werden. Zwischen Abwasseraufbereitung und Flugstromvergaser ist weiterhin eine Rohrleitung zur Entsorgung des Ammoniaks der Aufwasseraufbereitung angeordnet.

[0013] Vorteilhaft ist bei der Vorrichtung, wenn eine Rohrleitung zur Zuführung von Wasser in die Quenchung aus der Kühlung und der Niederdruck-Dampferzeugung angeordnet ist.

[0014] Die Erfindung wird an einer Figur und nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher beschrieben. Dabei zeigt die Figur eine technologische Konzeption zur Vergasung stickstofforganischer Verbindungen.

[0015] Dem Vergasungsreaktor 2 werden über Zuführungssysteme 1 insgesamt 13 300 kg/h hauptsächlich aus Nitrilen und Aminen bestehende stickstofforganische Verbindungen zugeführt, die als Reststoffe bei einer Nylonsynthese anfallen. Neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält der Reststoff einen organisch gebundenen Stickstoffanteil von 1651 kg/h. Durch die Vergasung mit technischem Sauerstoff im mit einer feuerfesten Auskleidung versehenen Flugstromreaktor 2 entstehen daraus 13 134 m³ i.N./h Synthesegas folgender Zusammensetzung:

H ₂	4,2	Vol.-%
CO	26,6	Vol.-%
CO ₂	27,5	Vol.-%
CH ₄	0,2	Vol.-%
N ₂	11,1	Vol.-%
HCN	0,04	Vol.-%
NH ₃	0,28	Vol.-%

Aus dem organisch gebundenen Stickstoffanteil von 1651 kg/h bilden sich durch den Vergasungsprozess

N ₂	11,10	Vol.-%
HCN	0,04	Vol.-%
NH ₃	0,27	Vol.-%

[0016] Der in Form von HCN und NH₃ vorliegende chemisch gebundene Stickstoff im Synthesegas beträgt 24,9 kg/h, dies sind nur 0,19 % des eingebrachten Wertes.

[0017] Das heiße Rohgas tritt mit 25 bar und ca. 1 300 °C aus dem Vergasungsreaktor in die Quenchstufe 3

ein, in der durch Einspritzen von Wasser eine Abkühlung auf 800 °C erfolgt. In Abhängigkeit von der nachfolgenden Gasaufbereitungstechnologie wird das Rohgas durch Überschusswasser bis zum Taupunkt von ca. 200 °C abgekühlt. Der sehr geringe Aschegehalt des stickstofforganischen Reststoffes erlaubt in diesem Fall die Teilquenenchung auf 800 °C, so dass im nachfolgenden Dampferzeuger 4 Hochdruckdampf erzeugt wird. Bevor das Rohgas in die katalytische COS- und HCN-Hydrolysestufe 6 gelangt, werden zum Schutz des Katalysators staubförmige Anteile in einem Heißgasfilter 5 entfernt. Die Abkühlung des Rohgases geschieht in einem Niederdruck-Dampferzeuger 7 und einem Kühler 8, in dem gleichzeitig Ammoniak aus dem Rohgas durch Lösung in den Kondensaten aus dem Rohgas entfernt wird. Nach einer Entschwefelungsstufe 9 kann das Reingas 10 der Verwertung zugeführt werden. Aus der Entschwefelungsstufe 9 wird der Schwefel 11 in elementarer Form abgezogen. Die ammoniakhaltigen Kondensate werden im Kreislauf wieder der Teilquenenchung 3 zugeführt. Der Kondensatüberschuss gelangt in die Abwasseraufbereitung 12, in der unter anderem das Ammoniak abgetrennt wird. Dies wird zur Entsorgung über die Leitung 13 wieder dem Vergasungsreaktor 2 aufgegeben.

Liste der verwendeten Bezugszeichen

[0018]

- 1 Zuführung
- 2 Reaktor
- 3 Quencher
- 4 Hochdruckdampferzeuger
- 5 Heißgasfilter
- 6 COS-, HCN-Hydrolyse
- 7 Niederdruck-Dampferzeugung
- 8 Kühler
- 9 Entschwefelung
- 10 Reingas
- 11 Schwefel
- 12 Abwasseraufbereitung
- 13 Rohrleitung
- 14 Feinstaub

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verwertung eines aus stickstofforganischen Verbindungen bestehenden Einsatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass die Verwertung durch Vergasung unter Normaldruck oder erhöhtem Druck, vorzugsweise bis 40 bar, bei Temperaturen > 900 °C, vorzugsweise zwischen 1100 - 1600 °C, als Partialoxidation unter Verwendung eines freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittels erfolgt, wobei die Vergasung durch Partialoxidation als Flammenreaktion in einem Flugstromvergaser geschieht.
 - a) Zuführung in eine Flugstromvergasung in einem mit feuerfestem Material ausgekleideten Reaktor,
 - b) Teilkühlung des heißen Rohgases durch Einspritzen von Wasser im Quencher,
 - c) Hochdruckdampferzeugung,
 - d) COS-/HCN-Hydrolyse ,
 - e) Entschwefelung,
 - f) Abwasseraufbereitung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verwertung der stickstofforganischen Verbindungen in folgenden technologischen Stufen erfolgt:
 - a) Zuführung in eine Flugstromvergasung in einem mit feuerfestem Material ausgekleideten Reaktor,
 - b) Teilkühlung des heißen Rohgases durch Einspritzen von Wasser im Quencher,
 - c) Hochdruckdampferzeugung,
 - d) COS-/HCN-Hydrolyse ,
 - e) Entschwefelung,
 - f) Abwasseraufbereitung.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Abwasseraufbereitung abgeschiedene Ammoniak zur Entsorgung wieder dem Vergasungsreaktor zugeführt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass unterschiedliche stickstofforganische Verbindungen gemeinsam oder getrennt dem Vergasungsreaktor zugeführt und simultan vergast werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass organische und anorganische Stickstoffverbindungen gemeinsam vergast werden.
6. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch
 - Eine Zuführung (1) in einen Flugstromvergaser (2) mit einem nachgeordneten Quencher (3),
 - eine über eine Rohrleitung mit dem Quencher

(3) verbundene Abwasseraufbereitung (12),

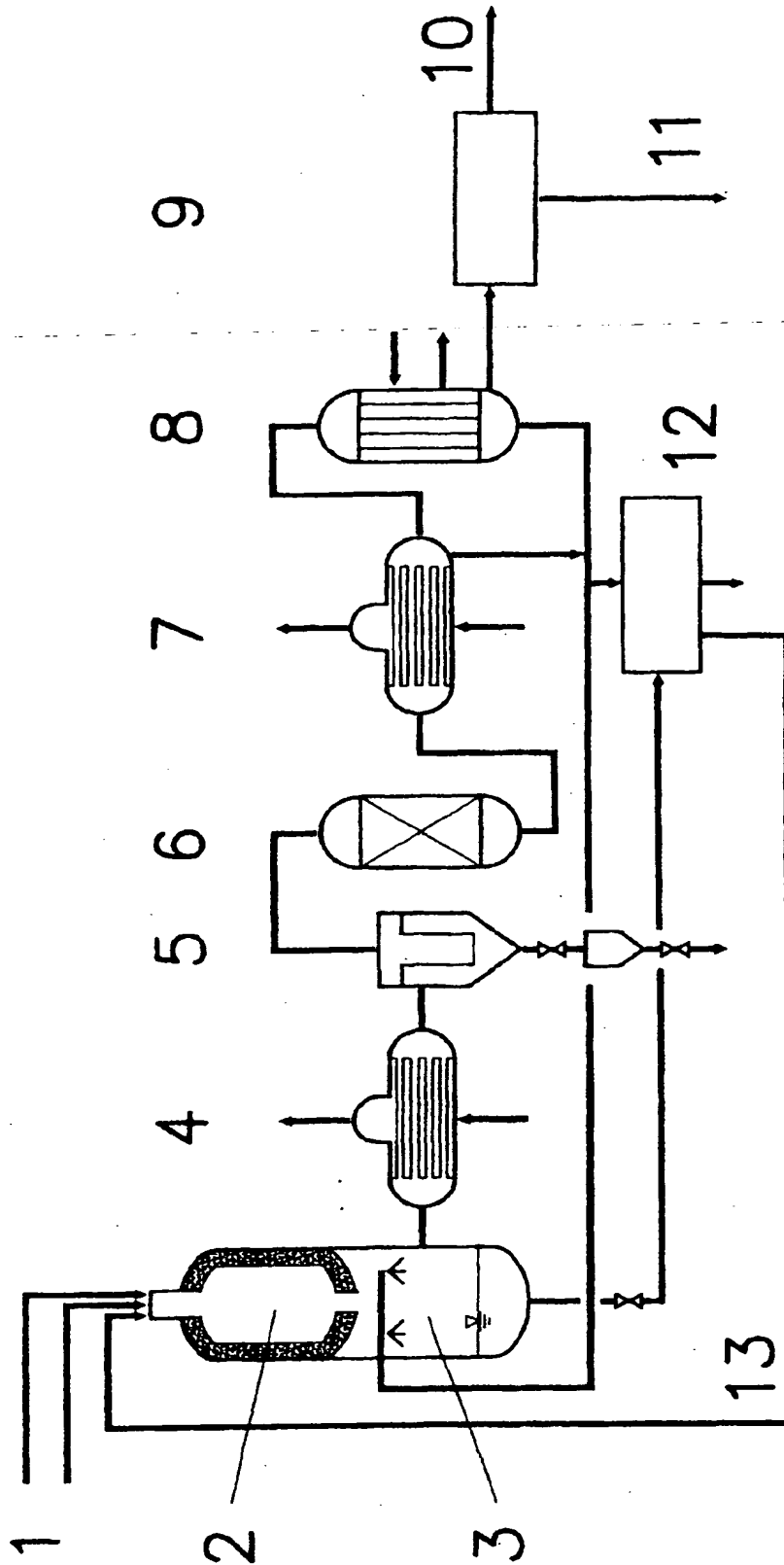
- ein dem Flugstromvergaser (2) nachgeschalteter Hochdruckdampferzeuger (4), dessen Heißgas nach einer Heißgasfilterstufe (5) einer COS-/HCN-Hydrolyse (6) zugeführt wird,

- eine dem nachgeordnete Niederdruckdampferzeugung (7) mit anschließender Kühlung (8), wonach in einer

- Entschwefelung (9) Reingas (10) und Schwefel (11) erzeugt wird und

- eine Rohrleitung (13) zwischen Abwasseraufbereitung (12) und Flugstromvergaser (2) zur Entsorgung des Ammoniaks der Abwasseraufbereitung (12) angeordnet ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Rohrleitung (14) zur Zuführung von Wasser in die Quenchung (3) aus der Kühlung (8) und der Niederdruck-Dampferzeugung (7) angeordnet ist.



Figur

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 099 747 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
12.11.2003 Patentblatt 2003/46

(51) Int Cl.7: **C10J 3/46**, C10J 3/48,
C10J 3/86

(43) Veröffentlichungstag A2:
16.05.2001 Patentblatt 2001/20

(21) Anmeldenummer: 00124099.3

(22) Anmeldetag: 07.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 11.11.1999 DE 19954188

(71) Anmelder: Noell-KRC Energie- und
Umwelttechnik GmbH
04435 Schkeuditz (DE)

(72) Erfinder:
• Müller, Ullrich, Dr. rer. nat.
09599 Freiberg (DE)

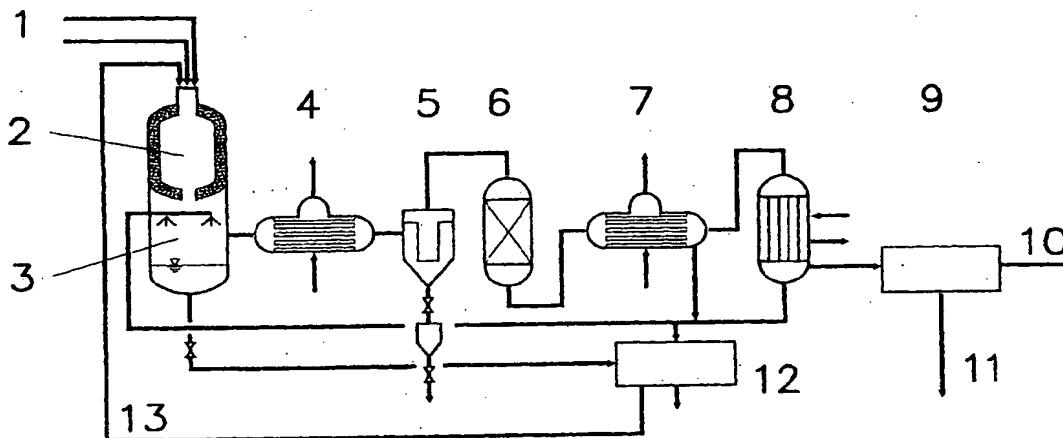
- Gaudig, Uwe, Dipl.-Ing.
06217 Merseburg (DE)
- Görz, Jürgen, Dr. rer. nat.
09599 Freiberg (DE)
- Schingnitz, Manfred, Dr.-Ing.
09599 Freiberg (DE)
- Fischer, Norbert, Dipl.-Ing.
09638 Lichtenberg (DE)
- Seidel, Wolfgang, Dipl.-Ing.
09627 Oberbobritzsch (DE)

(74) Vertreter: Lüdtke, Frank, Dipl.-Ing. et al
Patentanwalt
Schildhof 13
30853 Langenhagen (DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Verwertung stickstofforganischer Verbindungen durch Vergasung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung eines im Wesentlichen aus stickstofforganischen Verbindungen bestehenden Einsatzstoffes, bei dem die Verwertung durch Vergasung unter Normaldruck oder

erhöhtem Druck, vorzugsweise bis 40 bar, bei Temperaturen > 900 °C, vorzugsweise zwischen 1 100 - 1 600 °C, als Partialoxidation unter Verwendung eines freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittels erfolgt und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.



Figur

EP 1 099 747 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 4099

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 827 336 A (KHAN MOTASIMUR RASHID ET AL) 27. Oktober 1998 (1998-10-27) * Spalte 1, Zeile 57 - Zeile 63; Ansprüche; Abbildung 1; Beispiel 1 * * Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 23 * * Spalte 4, Zeile 63 - Zeile 66 * * Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 19 * * Spalte 5, Zeile 33 - Zeile 37 * * Spalte 5, Zeile 57 - Zeile 61 * * Spalte 6, Zeile 10 - Zeile 17 *	1,4-6	C10J3/46 C10J3/48 C10J3/86
A	US 3 544 291 A (SCHLINGER WARREN G ET AL) 1. Dezember 1970 (1970-12-01) * das ganze Dokument *	1,6	
A	US 4 052 176 A (CHILD EDWARD T ET AL) 4. Oktober 1977 (1977-10-04) * das ganze Dokument *	1,6	
A	US 3 404 947 A (KEIFFER RICHARD C ET AL) 8. Oktober 1968 (1968-10-08) * Spalte 1, Zeile 18 - Zeile 26 *	1,4-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	US 5 364 996 A (CASTAGNOLI CRAIG J ET AL) 15. November 1994 (1994-11-15) * Spalte 2, Zeile 43 - Zeile 59; Abbildungen *	1,6	C10J F23G F23L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. April 2003	Prüfer Lapeyrere, J
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 4099

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-04-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5827336 A	27-10-1998	AT 191925 T	15-05-2000
		AU 692796 B2	18-06-1998
		AU 7963494 A	01-05-1995
		BR 9407746 A	12-02-1997
		CA 2173245 A1	13-04-1995
		CN 1135768 A ,B	13-11-1996
		CZ 9600981 A3	16-10-1996
		DE 69424059 D1	25-05-2000
		DE 69424059 T2	07-09-2000
		EP 0722480 A1	24-07-1996
		ES 2145161 T3	01-07-2000
		FI 961366 A	24-05-1996
		HU 74718 A2	28-02-1997
		JP 2727031 B2	11-03-1998
		JP 9500686 T	21-01-1997
		KR 172062 B1	20-03-1999
		NO 961292 A	29-03-1996
		NZ 275603 A	28-10-1996
		PL 313794 A1	22-07-1996
		PT 722480 T	29-09-2000
		RO 116295 B1	29-12-2000
		RU 2126438 C1	20-02-1999
		SK 41396 A3	04-06-1997
		WO 9509901 A1	13-04-1995
		US 5534040 A	09-07-1996
US 3544291 A	01-12-1970	KEINE	
US 4052176 A	04-10-1977	KEINE	
US 3404947 A	08-10-1968	KEINE	
US 5364996 A	15-11-1994	DE 69306042 D1	02-01-1997
		DE 69306042 T2	13-03-1997
		EP 0574171 A1	15-12-1993

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)